

低分子量有机酸对砖红壤动电性质的影响*

李成保 徐仁扣 季国亮
(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 研究了 5 种低分子量有机酸, 即醋酸、柠檬酸、马来酸、苹果酸和草酸, 对昆明和徐闻两种砖红壤动电性质的影响。结果表明, 在试验条件下, 两种砖红壤的电位随醋酸浓度的递增逐渐正移, 而后电位正移速率显著增大, 再后电位渐趋稳定; 两者的电位随柠檬酸浓度的增加向更负的方向移动, 在试验浓度范围(0~ 0.15 mmol L⁻¹)内, 负移的速率没有明显差别。在 pH 3.2 至 6.0 之间, 含有不同有机酸的两块砖红壤悬液的电位均具有如下顺序: 醋酸 > 马来酸 > 苹果酸 > 柠檬酸 > 草酸; 含同一有机酸的悬液在相同 pH 下的电位, 昆明砖红壤总是高于徐闻砖红壤。在不同有机酸存在下, 两种砖红壤悬液等电点的顺序与上述的电位顺序相同; 对于相同处理来说, 昆明砖红壤的等电点高于徐闻砖红壤者 0.5~ 1.0 pH 单位。

关键词 低分子量有机酸; 动电性质; 电位; 砖红壤
中图分类号 S153.2 文献标识码 A

可变电荷土壤既带负电荷又带正电荷, 能吸附阳离子和阴离子。阴离子吸附可有电性吸附和专性吸附之分^[1], 阴离子专性吸附的一个重要结果是引起土壤表面负电荷的增加和表面正电荷的减少^[1~3]。现已得知, 可变电荷土壤专性吸附无机阴离子对土壤表面电荷性质的影响, 也反映在土壤的动电性质上^[1, 4, 5]。

低分子量有机酸是土壤中广泛存在的一类非常活泼的有机物质, 主要来源于植物根系的分泌、植物残体的腐烂分解和土壤生物的代谢活动^[6]。类同于无机阴离子, 低分子量有机阴离子也可被可变电荷土壤吸附^[2, 3]。可以预期, 这种吸附将对可变电荷

土壤的表面化学性质, 尤其是动电性质产生重要影响。这方面的研究报道还很少见。本工作研究了 5 种低分子量有机酸对两种砖红壤动电性质的影响。

1 材料与方法

1.1 土样和有机酸

供试土样为分别采自广东徐闻和云南昆明两种砖红壤的底土, 风干后磨细过 60 目筛, 再用沉降法提取粒径小于 2 μm 的土壤胶体, 电析纯化后在红外灯下烘干, 磨碎过筛后备用。供试土样的基本性质如表 1 所示。

表 1 供试土样的基本性质

Table 1 Basic properties of soil samples tested

土壤 Soil	母质 Parent material	地点 Location	pH	交换性铝 Ex. Al ¹⁾ (mmol kg ⁻¹)	有机质 O. M. (g kg ⁻¹)	氧化铁 Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	主要粘土矿物 Dominant clay mineral
砖红壤 Latosol	玄武岩 Basalt	云南昆明 Yunnan Kunming	5.40	0.69	7.2	211.4	高岭石、三水铝石和赤铁矿 Kaolinite, Gibbsite and Hematite
砖红壤 Latosol	玄武岩 Basalt	广东徐闻 Guangdong Xuwen	5.44	0.60	7.0	156.4	高岭石、三水铝石和赤铁矿 Kaolinite, Gibbsite and Hematite

1) Exchangeable aluminum

* 国家自然科学基金(No. 40271062)、中国科学院知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP0108)和南京市科技计划项目(2003ZB0103)资助
作者简介: 李成保(1939~), 男, 江苏张家港人, 研究员, 主要从事土壤、水的物理化学性质的研究
收稿日期: 2003-09-17; 收到修改稿日期: 2003-12-01

供试有机酸为醋酸、柠檬酸、马来酸、苹果酸和草酸, 都是土壤中自然存在的^[6]。这些有机酸的

子式和羧基的解离常数 (pK_a) 示于表 2^[6, 7]。所用的 5 种有机酸均为化学纯试剂。

表 2 供试低分子量有机酸

Table 2 Low-molecular-weight organic acids tested

有机酸 Organic acid	分子式 Molecular formula	pK_a	分子量 Molecular weight
醋酸 Acetic acid	CH_3CO_2H	4.75	60.05
柠檬酸 Citric acid	$HO_2CCH_2C(OH)(CO_2H)CH_2CO_2H$	3.08, 4.74, 6.40	192.43
马来酸 Maleic acid	$(:CHCO_2H)_2$	1.85, 6.07	116.08
苹果酸 Malic acid	$HO_2CH(OH)CH_2CO_2H$	3.40, 5.11	134.09
草酸 Oxalic acid	HO_2CCO_2H	1.23, 4.19	90.04

1.2 测量方法

动电测量前, 称取一定量的电析粘粒若干份, 分置于各三角瓶内, 加入 0.05 mmol L^{-1} 的低分子量有机酸溶液, 使粘粒浓度为 0.5 g L^{-1} , 然后分别滴加一定量的 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 或 NaOH 溶液, 使每个测定系列的悬液 pH 在 3~7 之间; 摇匀, 用超声波法分散 45 min, 冷却后再振荡 1 h, 静置 1~2 d 再作动电测量。

用 DPM-1 型微电泳仪测量土壤粘粒在外加电场中的电泳速度, 再换算成电泳淌度 u , 根据测量时电泳池的温度查表得对应温度下的 f 值, 代入下式^[8, 9]就可求得被测悬液中土壤粘粒的电位(单位, V):

$$= 4u / 300^2$$

上式中 u 和 f 的单位分别为 $\text{m cm S}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 和 cP 。

由于不同粒径 ($< 2 \mu\text{m}$) 和不同形状的胶粒在同一电场中的泳动速度可有很大的差别, 观测电泳淌度时, 对每次平均电泳速度的测量, 不仅要测量 10 个胶粒的双向泳动速度, 而且要使 10 个被观测的胶粒真正具有该被测悬液的整体代表性。只有这样, 才可以达到各平均电泳淌度值间的误差小于 5%。

2 结果与讨论

2.1 有机酸浓度的影响

由于待测悬液的浓度很稀 (0.5 g L^{-1}), 所以采用的有机酸浓度范围为 $0 \sim 0.15 \text{ mmol L}^{-1}$, 以便观测有机酸浓度对砖红壤动电性质的影响。

图 1A 示明, 悬液 pH 为 4.8~4.9 时, 徐闻砖红壤和昆明砖红壤粘粒的电位随醋酸浓度的递增分别由起始值 0 和 12 mV 逐渐正移; 醋酸浓度分别约

从 0.02 和 0.04 mmol L^{-1} 开始, 电位正移速率显著增大; 而后, 二者的醋酸浓度分别由 0.04 和 0.06 mmol L^{-1} 继续增大时, 它们的电位变化不大, 呈现一个坪区值, 徐闻砖红壤和昆明砖红壤分别约为 6 和 21 mV。

在试验 pH 4.8~5.8 下, CH_3COOH ($pK_a = 4.75$, 表 2) 离解成 CH_3COO^- 和 H^+ , CH_3COO^- 会吸附在砖红壤粘粒表面的正电荷点周围, CH_3COO^- 的电性吸附随醋酸浓度而增加。当正电荷点吸满了醋酸根后就不再吸附, 土壤的电位也不再变化, 呈现一个坪区值。昆明砖红壤和徐闻砖红壤呈现饱和和吸附的醋酸浓度分别约为 0.06 和 0.04 mmol L^{-1} , 并具有明显不同的电位坪区值 (21 和 6 mV)。显然, 这是由于它们的游离氧化铁含量 (表 1), 即表面正电荷密度不同所引起的。由砖红壤吸附醋酸根后动电位正移这一实验结果, 可以设想, 吸附在正电荷点表面的 CH_3COO^- 是呈放射状定向排列在正电荷点的周围, CH_3 向外, 而不会跟 Fe 形成螯合环^[10]。根据有机化合物的化学键理论, 氢原子和碳原子的电负性分别为 2.1 和 2.5, 小于氧原子者的 3.5, 醋酸分子中的 CH_3 的电负性为 2.30, 小于有机化合物中的其他基团^[11], 因此, 这些包被在正电荷点周围、向外排列的 CH_3 所形成的有机壳层会使扩散双电层中滑动面上的电位(电位)正移。

由图 1B 看出, 在试验条件下, 两种砖红壤粘粒的电位随柠檬酸浓度的增加分别由 -1 和 -3 mV 向更负的方向移动。在试验浓度范围 ($0 \sim 0.15 \text{ mmol L}^{-1}$) 内, 它们悬液的电位负移的速率没有明显差别, 在最大浓度 (0.15 mmol L^{-1}) 下, 昆明和徐闻砖红壤的电位分别负移至 -22 和 -25 mV。

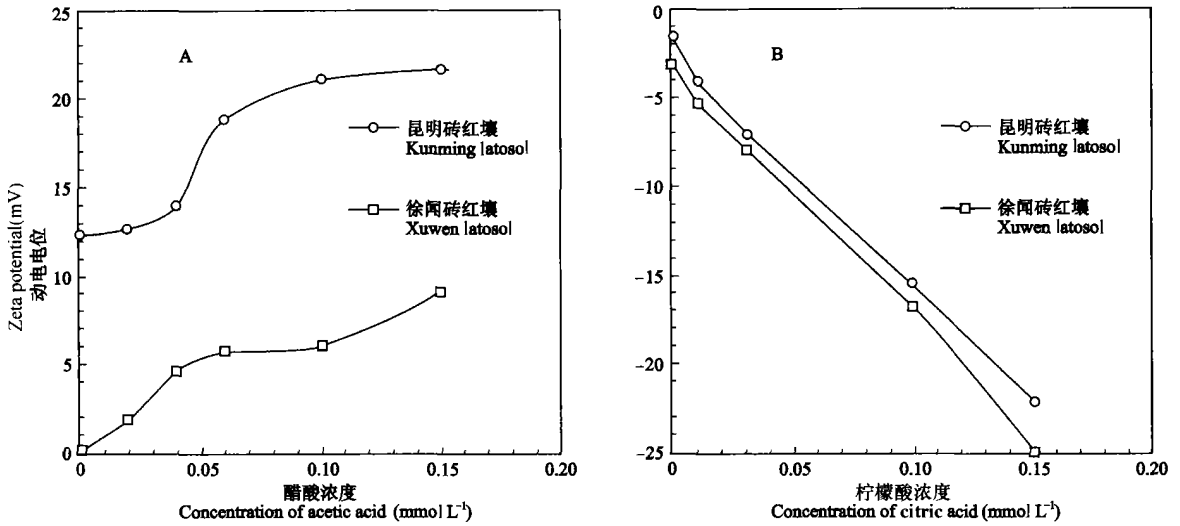


图 1 醋酸(A)和柠檬酸(B)浓度对昆明砖红壤和徐闻砖红壤 电位的影响

Fig. 1 Effect of concentration of acetate(A) and citrate(B) on the zeta potentials of Kunming latosol and Xuwen latosol

在试验 pH 5.4~ 5.8 下, 柠檬酸的第一、二个羧基已全部解离(见表 2 的 pK_a), 第三个羧基也大部解离, 解离的柠檬酸根也会像醋酸根那样被吸附在砖红壤粘粒表面的正电荷点周围, 不过由于柠檬酸根的分子量和负电荷量远比醋酸根的大, 分子的立体构型要比醋酸根大而复杂, 所以形成的包被层厚度比醋酸根的大, 且呈现较大的电负性^[11], 致使砖红壤吸附柠檬酸根后正电荷消失, 负电荷增加, 使动电位明显负移。在试验浓度范围内, 砖红壤吸附柠

檬酸根后 电位没有呈现坪区值。这可能是除了电性吸附外, 还存在非电性吸附, 随浓度增大, 溶液中的柠檬酸可以失去羟基氢和羧基氢, 可跟土粒表面的 Fe 配位形成稳定的双环(六元环和五元环)络合物^[10], 使包被层增厚, 电负性增大。

2.2 不同有机酸对砖红壤 电位的影响

为了研究低分子量有机酸对砖红壤动电电位的影响, 采用了 5 种有机酸, 即醋酸、柠檬酸、苹果酸、马来酸和草酸, 酸溶液的浓度为 0.05 mmol L⁻¹。

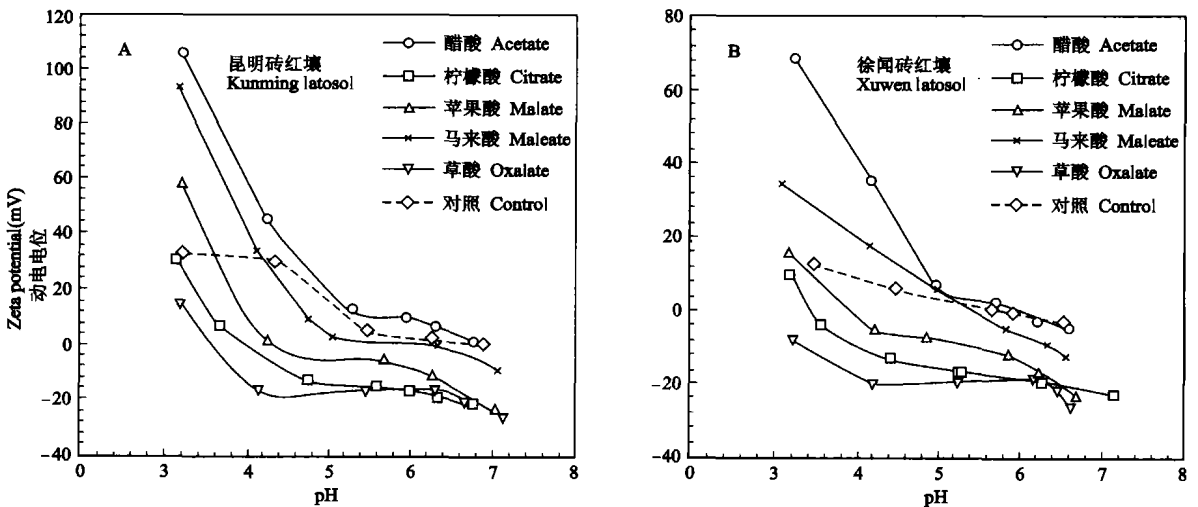


图 2 在不同有机酸(0.05 mmol L⁻¹)存在下昆明砖红壤和徐闻砖红壤的 电位随 pH 的变化

Fig. 2 Changes in potentials of Kunming latosol and Xuwen latosol with pH at the presence of various organic acids (0.05 mmol L⁻¹)

分别含有上述 5 种有机酸的昆明砖红壤悬液的 pH 与 电位的关系曲线示于图 2A。显而易见, 含醋酸悬液的 电位在测试 pH 范围内均高于对照者; 含苹果酸和马来酸悬液仅当 pH 分别小于 3.6 和 4.2 时 电位才高于对照; 含柠檬酸和草酸悬液的动电电位, 在测试 pH 范围内均负于对照。由图 2A 不难看出, 在 pH 3.2 至 6.0 之间, 含有不同有机酸的昆明砖红壤悬液的 电位的顺序为: 醋酸 > 马来酸 > 苹果酸 > 柠檬酸 > 草酸。这一顺序与 Naidu 和 Harter 报道的结果一致^[12]。

图 2B 绘示了含有同样 5 种有机酸的徐闻砖红壤悬液的 电位随 pH 的变化曲线。可以看出, 含有醋酸或马来酸的悬液在 pH 5 以下, 其 电位大于对照悬液, 而在 pH 5 以上则小于或等于对照者; 在测试 pH 范围内, 含有苹果酸、柠檬酸或草酸悬液的 电位均小于对照悬液。还可看出, 在相应 pH 范围

内, 含有不同有机酸的徐闻砖红壤悬液的 电位的排序与昆明砖红壤一样, 不过含同一有机酸悬液在相同 pH 下的 电位, 昆明砖红壤总是高于徐闻砖红壤。

综观图 2 所示的两种砖红壤的 电位-pH 曲线, 在测试 pH 范围内, 随着 pH 的升高, 曲线总是由高电位负移至低电位, 经过一个转折逐渐进入一个大致稳定的坪区, 即 电位不随 pH 而变。 电位-pH 曲线上的这个转折点所对应的 pH 可定义为折点 pH, 以 pH_t 表示。由表 3 看出, 含同一有机酸悬液的折点 pH, 昆明砖红壤有稍高于徐闻砖红壤的趋势, 同时, 含有不同有机酸悬液的折点 pH 具有如下顺序: 醋酸 > 马来酸 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸。可以推想, 上述砖红壤悬液折点 pH 的变化规律, 既与土壤性质不同(氧化铁含量)有关, 又与有机酸性质有差异(如羧基数及解离常数)有关。

表 3 不同有机酸(0.05 mmol L^{-1})存在下砖红壤悬液(0.5 g L^{-1})的折点 pH(pH_t)和等电点 (IEP)

Table 3 Turning point pH (pH_t) and isoelectric point (IEP) of latosol suspensions (0.5 g L^{-1}) in the presence of various LMW organic acids (0.05 mmol L^{-1})

有机酸 Organic acid	昆明砖红壤 Kunming latosol		徐闻砖红壤 Xuwen latosol	
	pH_t	IEP	pH_t	IEP
醋酸 Acetic acid	5.3	7.0	5.1	6.0
马来酸 Maleic acid	4.9	6.4	5.0?	5.5
苹果酸 Malic acid	4.4	4.7	4.3	4.0
柠檬酸 Citric acid	4.8	4.0	4.5	3.5
草酸 Oxalic acid	4.2	3.7	4.1	
对照 Control	5.4	6.9		5.9

众所周知, 土壤胶体的动电电位是在胶体表面扩散双电层中滑动面上的电位, 是胶体表面所带正、负电荷^[3]静电场的综合效应所致。砖红壤粘粒吸附不同的低分子量有机酸根后, 在 电位-pH 曲线上会出现一个坪区, 坪区的位置及宽度因有机酸而异。坪区电位为正, 表明表观表面电荷密度为正值, 会吸附阴离子; 坪区电位为负, 说明表观表面电荷密度为负值, 会吸附阳离子; 从而会提高砖红壤对阳离子的保蓄力。由此看来, 坪区电位值反映了砖红壤吸附有机酸根后动电性质的变化, 是表征砖红壤对养分离离子保蓄性能的一个有用指标。可以设想, 能使折点 pH 愈低、坪区电位愈负的那种有机酸是最容易增强砖红壤对阳离子的保蓄能力的。

2.3 不同有机酸对砖红壤等电点的影响

等电点 (IEP) 被定义为这样一个 pH, 在这个 pH 下所有来源的电荷总和为零, 换言之, 等电点也可看作是 电位为零的 pH。含有不同有机酸的两种砖红壤的等电点可从图 2 中获取并列于表 3。从所得结果(表 3)不难看出, 在试验条件下, 含醋酸悬液的等电点仅高出对照者 0.1pH 单位, 这说明醋酸的存在对砖红壤的等电点没有明显影响。其他有机酸的存在均使等电点下降, 降幅可从 0.4 到 3.2 pH 单位, 即等电点的下降随有机酸的种类而异。在不同有机酸的存在下, 两种砖红壤悬液等电点的大小顺序均为: 醋酸 对照 > 马来酸 > 苹果酸 > 柠檬酸 > 草酸。这表明有机酸的种类及离解特性会明显影响等电点。还可看出相同处理下, 昆明砖红壤的等电

点高于徐闻砖红壤者 0.5~ 1.0 pH 单位,这主要是由于昆明砖红壤的 Fe_2O_3 含量高于徐闻砖红壤所致(表 1 所示)。

参 考 文 献

- [1] 于天仁,季国亮,丁昌璞等著.可变电荷土壤的电化学.北京:科学出版社,1996.88~165. Yu T R, Ji G L, Ding C P. Electrochemistry of Variable Charge Soils(In Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 88~165
- [2] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, 264: 322~326
- [3] 徐仁扣,赵安珍,季国亮.低分子量有机酸对砖红壤表面电荷的影响.土壤通报,2003,34(6):510~512. Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge characteristics of latosols (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34(6):510~512
- [4] Zhang H, Zhang X N. Effect of specific adsorption of ions on electrokinetic properties of variable charge soils. *Pedosphere*, 1991, 1(1): 40~50
- [5] 李成保,季国亮.恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究.阴离子吸附和 pH 的影响.土壤学报,2000,37(1):62~68. Li C B, Ji G L. Studies on electrokinetic properties of constant charge soils and variable charge soils. Effect of anion adsorption and pH (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(1): 62~68
- [6] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution. A review. *Geoderma*, 2001, 99: 169~198
- [7] 陶坤译.苏联化学手册(第三册).北京:科学出版社,1963.533~541. Tao K. Trans. Soviet Handbook of Chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1963.533~541
- [8] 于天仁等编著.土壤的电化学性质及其研究法(修订本).北京:科学出版社,1976.49~94. Yu T R. Electrochemical Properties of Soils and Their Research Methods (revised edition)(In Chinese). Beijing: Science Press, 1976. 49~94
- [9] Hunter R J. Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications. London: Academic Press, 1981. 59~121
- [10] Shanmuganathan R T, Oades J M. Influence of anions on dispersion and physical properties of the A horizon of a red-brown earth. *Geoderma*, 1983, 29:257~277
- [11] 陶慎熹,赵景,合译.高等有机化学(上).北京:人民教育出版社,1981.1~20. March J. Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure. McGraw-Hill Inc. 2nd Ed. 1977
- [12] Naidu R, Harter R D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 644~650

EFFECTS OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS ON ELECTROKINETIC PROPERTIES OF LATOSOLS

Li Chengbao Xu Renkou Ji Guoliang

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Abstract Effects of five low-molecular-weight organic acids, i. e., acetic acid, citric acid, maleic acid, malic acid, and oxalic acid, on electrokinetic properties of two latosols-Kunming latosol and Xuwen latosol were investigated in this work. The results showed that under the experimental conditions with the increase in the concentration of acetic acid, the potentials of Kunming latosol and Xuwen latosol were gradually shifting to the positive direction, and then the movement increased in velocity significantly, till the potential leveled off. With the increase in the concentration of citric acid, however, the potentials of Kunming latosol and Xuwen latosol moved towards a further negative direction, with the velocities being more or less the same between the two latosols within the range (0~ 0.15 mmol L⁻¹) of the tested concentration. With the pH value ranging between 3.2 and 6.0, the potentials of the two latosol suspensions containing different organic acids showed a decreasing order of acetic acid > maleic acid > malic acid > citric acid > oxalic acid; and the potentials of suspensions containing the same organic acid were always higher for Kunming latosol than for Xuwen latosol. In the presence of different organic acids the isoelectric point (IEP) of the two latosols followed the same order as that of potentials mentioned above; and as for the same treatment, IEP of Kunming latosol was 0.5~ 1.0 pH unit higher as compared with that of Xuwen latosol.

Key words Low-molecular-weight organic acid; Kinetic properties; potential; Latosol